

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-338528  
(P2001-338528A)

(43)公開日 平成13年12月7日(2001.12.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 B 1/16		H 0 1 B 1/16	Z 4 G 0 6 2
C 0 3 C 8/24		C 0 3 C 8/24	5 C 0 9 4
G 0 9 F 9/30	3 4 9	G 0 9 F 9/30	3 4 9 Z 5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-160577(P2000-160577)

(22)出願日 平成12年5月30日(2000.5.30)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72)発明者 村元 康人

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 加藤 雅史

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 西岡 尉彦

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

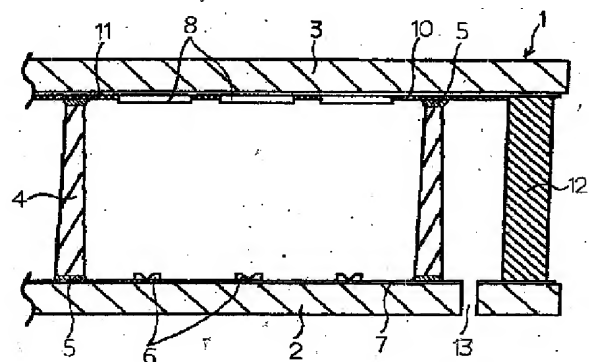
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 封着用導電性フリットおよびそれを用いた封着部材、並びに画像形成装置

(57)【要約】

【課題】焼成による収縮を抑制し、熱応力を発生させることなく部材間を接合することができるとともに、所望の導電性を付与できる封着用導電性フリットおよびそれを焼結した封着部材、さらに該封着部材を具備する画像形成装置を提供する。

【解決手段】ガラスと、Si、Zn、Al、Sn、Mgの群から選ばれる少なくとも1種の金属とを含有する封着用導電性フリットを加熱、焼成して、画像形成装置1の背面板2とスペーサ4を接合する封着部材5とする。



# 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラスと、Si、Zn、Al、Sn、Mgの群から選ばれる少なくとも1種の金属とを含有することを特徴とする封着用導電性フリット。

【請求項2】前記ガラスの軟化点が360～850℃であることを特徴とする請求項1記載の封着用導電性フリット。

【請求項3】前記金属が平均粒径6μm以下の粉末からなることを特徴とする請求項1または2記載の封着用導電性フリット。

【請求項4】前記ガラス100重量部に対して、前記金属を総量で2～70重量部の割合で含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか記載の封着用導電性フリット。

【請求項5】さらに無機質フィラーを添加することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか記載の封着用導電性フリット。

【請求項6】前記ガラス中に、少なくともPbOおよび／またはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有することを特徴とする請求項1乃至5のいずれか記載の封着用導電性フリット。

【請求項7】前記無機質フィラーとして、ZnOおよび／またはSnO<sub>2</sub>を含有することを特徴とする請求項6記載の封着用導電性フリット。

【請求項8】前記無機質フィラーとして、TiO<sub>2</sub>を含有することを特徴とする請求項1乃至7のいずれか記載の封着用導電性フリット。

【請求項9】請求項1乃至8のいずれか記載の封着用導電性フリットを酸化性雰囲気下で熱処理して前記金属の少なくとも一部を酸化させることを特徴とする封着部材。

【請求項10】25℃における体積固有抵抗値が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項9記載の封着部材。

【請求項11】15～450℃における平均線熱膨張係数が $3 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項9記載の封着部材。

【請求項12】所定の間隔で離間して平行に形成された2枚の基板間に複数のスペーサを配設した画像形成装置であって、少なくとも一方の前記基板と前記スペーサとを請求項9乃至11のいずれか記載の封着部材にて封着することを特徴とする画像形成装置。

# 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、封着用導電性フリットに関し、特に加熱処理による収縮率の小さい封着用導電性フリットおよびそれを用いた封着部材、並びに画像形成装置に関する。

## 【0002】

【従来技術】近年、プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel、PDP)や、プラズマアドレス液晶

パネル(Plasma Address Liquid Crystal、PALC)、電界放出型ディスプレイ(Field Emission Display、以下FEDという)等、一対の平行に対向する基板間を所定の高さ離間して配設した平面型ディスプレイが開発されている。

【0003】上記平面型ディスプレイのうち、例えば、電界放出型ディスプレイでは、一対の基板のうちの一方の基板表面に複数の電子放出素子を形成して電子線を生じさせて加速させるとともに、他の基板表面に形成した蛍光体に照射して発光させるものであるが、電子放出素子と蛍光体間の異常放電を防止するため、また、電子線の電流密度や加速状態を制御して所望の輝度を得るためには、前記一対の基板の間隔を500μm以上離間する必要がある。

【0004】一方、かかる電界放出型ディスプレイパネルでは、パネル内を真空状態に保つ必要があるが、例えば、特表平8-508846号公報等では前記基板が外部の大気圧によりたわむことを防止するために、基板間を支持するために接着剤を介してスペーサ(突起)を基板表面に接着、固定することが提案されている。

【0005】一方、特開平8-241049号公報では、ガラスに、導電性フィラーとしてCu、Cr、Ni、Au、Ag、Pt等の金属を添加した導電性フリットを用いて基板とスペーサとを接着、固定することによって、スペーサに発生した電荷を基板側へ逃がすことができ、かつ接着部の機械的強度を高めることができることが記載されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記特開平8-241049号公報、特表平8-508846号公報の封着用導電性フリットでは、加熱処理によってフリット中のガラスが焼結して収縮し基板とスペーサとの接着部に収縮に伴う熱応力が発生するために、スペーサが傾いた状態で固定されてしまい、隣接する電子放出素子から放出される電子ビームが蛍光体層に照射されることを妨げて蛍光体層の発光を阻害してしまい、表示画面に色むらが生じたり、接着部で強度が低下したり、場合によっては界面にクラックや剥離が発生するという問題があった。

【0007】本発明は、上記課題に対してなされたものであり、加熱、焼結による収縮を抑制でき、良好な電氣的、機械的接続が可能な封着用導電性フリットおよびそれを用いて作製した封着部材、さらに基板とスペーサとの間を前記封着用導電性フリットにて接着した画像形成装置を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に対して検討した結果、ガラスと、Si、Zn、Al、Sn、Mgの群から選ばれる少なくとも1種の金属とを含有する封着用導電性フリットを、例えば、基板とスペーサとを前記封着用導電性フリットにて接着した画像形成装置を提供することを目的とする。

ーサ等の複数の部材間に接着剤として介在させて、酸化性雰囲気下にて加熱、焼結させることによって、封着用導電性フリット中のガラス粉末が焼結によって収縮するとともに、前記金属の少なくとも一部を酸化させて体積膨張させることから、結果的に封着用導電性フリット全体としての収縮を抑制して、接着部での熱応力の発生を抑制できること、また、前記特定の金属を封着部材中に残存させることによって所望の導電性を付与でき、複数の部材間を機械的および電気的に良好に接続できることを知見した。

【0009】すなわち、本発明の封着用導電性フリットは、ガラスと、Si、Zn、Al、Sn、Mgの群から選ばれる少なくとも1種の金属とを含有することを特徴とするものである。

【0010】ここで、前記ガラスの軟化点が360～850℃であること、前記金属が平均粒径6μm以下の粉末からなること、前記ガラス100重量部に対して、前記金属を総量で2～70重量部の割合で含有することが望ましい。

【0011】また、上記成分に加えて、さらに無機質フィラーを添加すること、前記ガラスが少なくともPbOおよび／またはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有し、前記無機質フィラーとして、ZnOおよび／またはSnO<sub>2</sub>を含有すること、前記無機質フィラーとして、TiO<sub>2</sub>を含有することが望ましい。

【0012】さらに、本発明の封着部材は、上記封着用導電性フリットを熱処理して前記金属の少なくとも一部を酸化させること、25℃における体積固有抵抗値が $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であること、15～450℃における平均線膨張係数が $3 \sim 11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることが望ましい。

【0013】さらに、本発明の画像形成装置は、所定の間隔で離間して平行に形成された2枚の基板間に複数のスペーサを配設したものであって、少なくとも一方の前記基板と前記スペーサとを上記封着部材にて封着することを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の封着用導電性フリットは、ガラスと、Si、Zn、Al、Sn、Mgの群から選ばれる少なくとも1種の金属とを含有するものである。

【0015】上記成分のうち、ガラスとしては、PbO系ガラス、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス、SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス、ソーダガラス、シリカガラス等が使用可能であるが、特に低温焼結性および金属粒子との濡れ性の点、さらに他の部材等との接合性の点で、PbOおよび／またはBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含有すること、より具体的には、PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラスやBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系ガラス、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-ZnO系ガラス、PbO-ZnO系ガラスを含有することが望ましい。

【0016】また、ガラスの軟化温度は、360～850℃、特に低温焼成化の点で、360～500℃、さらに360～430℃であることが望ましく、さらに、緻密な焼結体を形成する点で上記ガラスの平均粒径が5μm以下、特に3μm以下であることが望ましい。

【0017】本発明によれば、上記特定の金属は、酸化性雰囲気中、例えば、350～800℃、特に350～490℃の温度に加熱することによって体積膨張を伴って酸化するものであることから、これによってガラス粉末が焼成により収縮しても、全体的に磁器の焼成による収縮を低減することができる。なお、例えば金属Siは、大気中のTG-DTA曲線においてガラスの軟化に伴う吸熱と金属の酸化に伴う発熱との両方が起こるとともに重量増加が見られる最低温度から求められる酸化開始温度が約450℃である。

【0018】また、上記特定の金属は、効率的な体積膨張および磁器における導電性の制御の点で球状、不定形状、中空状、フレーク状等の粉末状または繊維状等の形状、特に平均粒径が6μm以下、特に2μm以下、また、ペーストの粘度調整の点で0.5～6μm、特に0.8～3μm、さらに1.0～2.0μmの粉末状であることが望ましい。さらに、上記金属はガラス粒子表面に被覆されたものであってもよい。

【0019】なお、封着用導電性フリットを、望ましくは、1000℃以下、特に360～500℃、さらに420～480℃で加熱、焼結した時の封着用導電性フリットの収縮率を10%以下、特に5%以下、さらに2%以下、さらには1%以下とするため、また、焼結後の封着部材の相対密度を65%以上、特に70%以上、さらには75%以上に高めるためには、ガラス100重量部に対して、前記金属の総量が2～70重量部、特に15～50重量部、さらに30～50重量部の割合で含有されることが望ましい。

【0020】さらに、本発明によれば、上記成分に加えて、TiO<sub>2</sub>、ZnO、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等のセラミック粉末、またはSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO系（ガラス軟化点760℃、熱膨張係数 $2.8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ）等のガラス粉末等の他の無機フィラーを総量で30重量%以下、特に20重量%以下、さらに8重量%以下の割合で含有することもできる。

【0021】なお、上記無機フィラーのうち、TiO<sub>2</sub>を特に前記金属100重量部に対して15～600重量部、前記ガラス100重量部に対して5～50重量部の割合で添加することにより、TiO<sub>2</sub>が前記金属の酸化開始温度およびスペーサの焼成温度を5℃以上、特に10℃以上、さらに20℃以上、さらには30℃以上低下させることができることから、フリットの焼結温度を低下させ他の部材が焼成により変質、劣化することを防止できる。また、TiO<sub>2</sub>はガラス粒子または金属粒子表面に被覆されたものであってもよいが、磁器の焼結開始

温度を効率よく低減するためには、前記  $\text{TiO}_2$  の平均粒径が  $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、特に  $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$  の粉末であることが望ましい。

【0022】また、上記無機フィラーのうち、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  はガラス中に  $\text{PbO}$  や  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の修飾体が存在する場合、該修飾体がガラス中から遊離してガラス外部へ蒸発、揮散し、封着用導電性フリットが焼結した封着部材中にボイドが発生して強度が低下することを防止できる。 $\text{ZnO}$  および／または  $\text{SnO}_2$  は  $\text{PbO}$  および／または  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含有ガラス 100 重量部に対して、5～25 重量部であることが望ましい。

【0023】さらに、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の他のセラミックフィラーや、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$  系（ガラス軟化点  $760^\circ\text{C}$ 、熱膨張係数  $2.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ）等のガラス等の他の無機フィラーを、磁器強度向上のため、熱膨張率制御のため、着色のため、誘電率制御のため、抵抗率制御のため等により、望ましくは総量で 20 重量％以下、特に 15 重量％、さらに 5 重量％の割合で含有することもできる。

【0024】また、上記封着用導電性フリット中に、アクリル系、セルロース系、エポキシ系、ブチラール系等の有機バインダ、分散剤、消泡剤、レベリング剤、増粘剤、アルコール系、エーテル系、ケトン系、テオピネオール等の溶剤等の有機ビヒクルを添加して封着用導電性フリットペースト（以下、単にフリットペーストと略す。）を作製することもできる。該フリットペーストの粘度は室温において  $2 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  であることが望ましい。

【0025】上記組成の封着用導電性フリットは、例えば、 $1000^\circ\text{C}$  以下、特に  $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 、特に  $420 \sim 480^\circ\text{C}$  に加熱することによって焼結し、封着部材となるが、この封着部材の焼結による収縮率を 10％以下、特に 5％以下、さらに 2％以下、さらには 1％以下、また、封着部材の相対密度を 65％以上、特に 70％以上、さらには 75％以上と高めることができることから、ガラス、セラミックス、金属等の部材間を機械的に良好に接合することができる。さらに、前記金属の一部を金属として残存させることにより、封着部材に所望の導電性を付与することができる。

【0026】なお、封着部材中には、ガラスと、前記特定の金属が酸化して形成された金属酸化物およびその残部である金属とを必須として含有する。また、封着部材の  $25^\circ\text{C}$  における体積固有抵抗値は  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲内であることが望ましく、封着部材中の金属含有量は 34 重量％以下、特に 1.5～30 重量％、さらに、9～25 重量％、金属の粒子径が  $5.9 \mu\text{m}$  以下、特に  $0.3 \sim 5.9 \mu\text{m}$ 、さらに  $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$  であることが望ましい。

【0027】さらに、封着部材の熱膨張係数は、接合する部材との熱膨張係数と例えば  $\pm 2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  の範囲

で近似することが望ましく、 $15 \sim 450^\circ\text{C}$  における平均線熱膨張係数が  $3 \times 10^{-6} \sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、特に  $7 \sim 10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  であることが望ましい。

【0028】次に、上述の封着用導電性フリットを用いて本発明の画像形成装置を作製する方法について、画像形成装置の一例である電界放出型ディスプレイ（FED）について図1の概略断面図を基に説明する。図1において、画像形成装置1は、所定間隔離間して平行に形成された背面板2と正面板3との2枚の基板間の所定位置にスペーサ4が配設されている。

【0029】背面板2は、石英ガラス、ソーダライムガラス、低ソーダガラス、鉛アルカリケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス等のガラス基板、アルミナ、シリカ等のセラミック基板、Si 基板等が使用可能であるが、特にナトリウムおよび鉛成分の少ない低ソーダガラスが望ましい。

【0030】一方、正面板3は、石英ガラス、ソーダライムガラス、低ソーダガラス、鉛アルカリケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス等のガラス基板、サファイア、クォーツ、単結晶ジルコニア、ダイヤモンド等を主体とする透明な基板にて形成されている。

【0031】スペーサ4は、リブ状、格子状、柱状、棒状等からなり、例えば、リブ状である場合には、所定間隔離間して平行に形成されることが望ましい。

【0032】また、スペーサ4は、ガラスおよび／またはセラミックス、例えば、鉛ガラス（ $\text{PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ）、アルカリケイ酸ガラス、ビスマスガラス（ $\text{Bi--B}_2\text{O}_3$ ）等公知のガラスが用いられるが、機械的強度、基板との接着性、材質の長期化学的安定性の点で、鉛系ガラス（ $\text{PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ ）、ビスマス系ガラス（ $\text{Bi--B}_2\text{O}_3$ ）であることが望ましい。

【0033】本発明によれば、スペーサ4は、上述したガラスをマトリックス中に、所望により、上述した金属または  $\text{Cu}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$  等の他の金属、上述したような無機質フィラーが分散してなるものであることが望ましく、特に上述の封着部材と同じ成分からなることが望ましく、スペーサ4の  $25^\circ\text{C}$  での体積固有抵抗が  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^{13} \Omega$  であることが望ましい。

【0034】ここで、本発明によれば、背面板2および／または正面板3とスペーサ4との間は上述した封着用導電性フリットを焼成した封着部材5によって封着されていることが大きな特徴であり、これによって、前記背面板2および／または正面板3とスペーサ4との間に大きな熱応力を発生させることなく接合することができ、スペーサ4が背面板2および／または正面板3から剥離したり傾いて形成されることなく、背面板2および／または正面板3とスペーサ4とを安定して強固に接合することができる結果、表示画面に色むらを発生させることなく均一な発光が可能となる。なお、上記背面板2また

は正面板3のうちの一方とスペーサ4とは焼成によって強固に接合され、一体化されていてもよい。

【0035】さらに、本発明によれば、スペーサ4の厚み $200\mu\text{m}$ 以下、特に $100\mu\text{m}$ 以下、高さ $500\mu\text{m}$ 以上、特に $1500\mu\text{m}$ 以上の場合であっても、スペーサ4が剥離したり、傾くことなく微細なスペーサを形成でき、かつスペーサ間の間隔が $400\mu\text{m}$ 以上、特に $5\text{mm}$ 以下、さらに $1\text{mm}$ 以下の微細間隔のスペーサを形成可能である。

【0036】なお、スペーサ4の厚みは、垂直に貼り合わせできること、強度および小型化、ディスプレイの輝度の向上の点で $50\sim 200\mu\text{m}$ 、スペーサ4の高さは、電子放出素子と蛍光体との間で短絡放電を生じず、蛍光体に到達する電子線密度を所望量に制御する点で $500\mu\text{m}$ 以上、特に $1500\sim 4000\mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0037】また、製造工程で、スペーサ4を貼り合わせた背面板2および／または正面板3を再度加熱、冷却する場合においてもスペーサ4がクラック等の欠陥を生成しないために、スペーサ4の熱膨張係数は接合した背面板2および／または正面板3を熱処理するに際して、各部材との熱膨張係数と例えば $\pm 2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ の範囲で近似することが望ましく、 $15\sim 450^{\circ}\text{C}$ における平均熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C} \sim 10 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であることが望ましい。

【0038】一方、背面板2の表面には、電子放出素子6が形成されている。電子放出素子6の具体的な構造は、例えば、所定間隔離間して平行に配設された複数本のライン状の正電極層および負電極層が交差するように形成され、正電極層および負電極層の交点に絶縁体を介装するMIM型構造や、正電極層と負電極層とを絶縁層間を介在させて所定間隔離間させる表面電導型、正電極層と負電極層との間に絶縁体を介装し正電極層および絶縁体を所定の位置にて一部切り欠くとともに該切り欠き部にて突起状の絶縁体を配設した電界放出型等が好適に使用できる。

【0039】上記正電極層および負電極層としては、銀、アルミニウム、ニッケル、白金、金、パラジウムの群から選ばれる少なくとも1種の金属または合金や、アモルファスシリコン、ポリシリコン、グラファイト等を用いることができ、また、絶縁体としては、Si、Ti、Ga、W、Al、Pdの群から選ばれる少なくとも1種の酸化物や窒化物等の化合物を主体とするものが好適に使用できる。

【0040】また、背面板2と電子放出素子6との間には電子放出素子6への不純物の拡散を防止するためにシリカや窒化ケイ素等からなる拡散防止層7が形成されている。

【0041】他方、正面板3のスペーサ4形成側の表面には、蛍光体8が被着形成されている。蛍光体8は赤

(R)、緑(G)、青(B)の少なくとも3色のいずれかを発光する少なくとも3種類の蛍光体8を1組として複数組が規則的に配列しており、各蛍光体8と対向する位置にそれぞれ前記電子放出素子6が形成され、電子放出素子6から電子ビームを放出して対向する位置の蛍光体8に該電子ビームを衝突させることによって蛍光体8を発光させる。

【0042】また、図1によれば、正面板3と蛍光体8との間には、電子放出素子6から蛍光体8に向かって放出される電子ビームを加速するため透明なITO(インジウム-錫酸化物)膜10が形成されているが、本発明はこれに限られるものではなく、前記電子ビームを加速するためおよび蛍光体8の散乱した発光を反射して発光輝度を高めるために、ITO膜に代えて正面板3表面に形成した蛍光体8表面に、例えば $100\sim 300\text{nm}$ のアルミニウム、銀、ニッケル、白金等の金属箔等の金属層からなるメタルバック(図示せず)を被着形成することもできる。

【0043】さらに、正面板3の蛍光体8を形成した表面側の蛍光体8形成部以外の部分には、画像形成装置1における色のにじみを防止して表示画面のコントラストを高めシャープな画像を得るために、例えば、鉄、ニッケル、銅、マンガンの酸化物と低融点ガラスとの混合物や金属クロム、グラファイト等からなる黒色または暗色のブラックマトリックス11が被着形成される。

【0044】また、背面板2および正面板3との外周部には枠体12を配設し、フリットガラスや上述した封着用導電性フリット等からなる封着部材5によって背面板2および正面板3と枠体12が接着され、封止されることによって画像形成装置1を作製することができる。さらに、背面板2の端部には画像形成装置1中を真空とするためのガス排気口13が設けられており、ガス排気口13にて画像形成装置1内が真空封止されている。

【0045】なお、図1によれば、スペーサ4は蛍光体8のR、G、Bの3つの配列を1組として各組毎に配設されているが、本発明はこれに限られるものではなく、各蛍光体8毎に配設されていてもよく、また前記蛍光体8の複数組毎に配設されていてもよい。

【0046】また、本発明は図1に示すFEDに限定されるものではなく、例えばプラズマディスプレイパネル(PDP)やプラズマアドレス液晶パネル(PALC)等のディスプレイ内を真空もしくは所定気圧のガスにて封止した画像形成装置についてはいずれも好適に適用できる。

【0047】次に、上述したFEDを作製する方法について説明する。まず、上述した材料からなる背面板を作製し、所定形状にカットし、背面板の一方の表面にスパッタリング法、CVD法、イオンビーム法、蒸着法、MBE法等によって拡散防止層を被着形成した後、その表面にフォトリソグラフィー法等により電子放出素子の電

極を、マスク等を施し、スパッタリング法、蒸着法、イオンビーム法、CVD法、MBE法等の公知の薄膜形成法によって電子放出素子の絶縁体を形成して電子放出素子を形成する。

【0048】一方、スペーサを作製するには、例えば、平均粒径 $6\mu\text{m}$ 以下のガラスに対して、Si、Zn、Al、Sn、Mgの群から選ばれる少なくとも1種の金属および上述した他の無機フィラーを、また、所望により、アクリル系等のバインダ、可塑剤、分散剤等の有機樹脂、有機溶剤とを添加、混練してペーストを作製する。

【0049】そして、該ペーストを用いて前述の背面板の表面に前記スペーサ用成形体を複数本作製する。

【0050】スペーサ用成形体の具体的な形成方法としては、(a)前記ペーストを複数回印刷塗布してスペーサ用成形体を形成する方法、(b)ゴム、金属、セラミックス等からなる成型型内に前記スペーサ用ペーストを充填し、前記成型型を基板上に当接した後、該成型型を抜き取る方法、(c)基板表面に前記ペーストを用いて所望の厚みのシートを形成し、該シートの表面にスペーサ形状の溝が形成された剛性の高い平板状の成型型を裁置して押圧した後、該成型型を抜きとる方法、(d)前記シート表面にスペーサ形状の溝が形成された剛性が高いロール状の成型型を配置し、押圧しながら回転移動させ、スペーサ用成形体を形成する方法、(e)前記基板表面に樹脂層を形成してスペーサ形状の突起が形成された上記成型型にて、押圧、離型して溝を形成した後、該溝内に上述したスペーサ形成用のスラリーを充填して硬化し、前記樹脂層を除去する方法等が使用可能であるが、特に高さの高いスペーサを形成するためには、上記方法のうち方法(b)または(e)が好適である。

【0051】この後、スペーサ用成形体が形成された基板を、例えば、 $420\sim 500^{\circ}\text{C}$ 、特に $420\sim 480^{\circ}\text{C}$ で焼成することによって背面板とスペーサとを一体化させた突起付基板を作製する。

【0052】なお、スペーサを形成する方法としては、上記スペーサ用成形体を作製する以外に、スペーサ用の平板を別途作製し、加工して上述した封着用導電性フリットを塗布して背面板の所定の位置に裁置し、所定温度に加熱して接着、固定する方法であってもよい。スペーサ用の平板はガラスおよび／またはセラミックスであってもよく、また、これを形成する原料粉末を含有する成形体であってもよい。

【0053】上記加熱を大気や酸素等の酸化性雰囲気下にて行えば、封着用導電性フリット中のガラスは焼結して収縮するが、前記金属が表面より酸化して体積膨張することにより、全体として封着用導電性フリットの焼成収縮が抑制され、寸法変化率の小さい封着部材を作製することができ、基板からの剥離や傾いて形成されることができない寸法精度の高いスペーサを形成することができ

る。

【0054】一方、上述した材料からなる正面板用のガラス基板を作製し、所定形状に加工する。そして、正面板の一方の表面にスクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法等の公知の印刷法等の印刷法、ロールコート法等のペースト塗布法や蒸着法等によりITO膜を被着形成した後、所定形状のブラックマトリックスをフォトリソグラフィ法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法等の公知の印刷法により所定位置に被着形成する。

【0055】次に、上記正面板のブラックマトリックスによって囲まれた領域の所定の位置にフォトリソグラフィ法や、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法等の印刷法、インクジェット法等により蛍光体ペーストを被着形成する。また、上記ITO膜を形成しない場合には、所望により、正面板表面に樹脂ペーストを用いてフォトリソグラフィ法、スクリーン印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法等の印刷法にて樹脂層を形成した後、所定の位置に蒸着法等によってメタルバックを被着形成し、さらにメタルバック表面に樹脂層を形成する。

【0056】さらに、蛍光体ペースト、または該ペーストおよび樹脂層を $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、特に $450\sim 500^{\circ}\text{C}$ で熱処理して蛍光体中の有機物成分および樹脂層を揮散、除去することにより正面板を形成する。

【0057】他方、上述したガラスと特定の金属と有機ビヒクルおよび、所望により無機フィラーを所定量秤量、混練して封着用導電性フリットを作製する。また、背面板および正面板の外周に配設され、ディスプレイ内部を封止するための枠体を作製する。

【0058】そして、背面板の外周部に枠体を配置して両者の接触部に上記封着用導電性フリットをディスペンサ等により注入し、大気等の酸化性雰囲気中、 $400\sim 480^{\circ}\text{C}$ の蛍光体層が変質しない温度に加熱して封着用導電性フリットを焼結、固着させることによって、背面板と枠体との間を貼りあわせ、封着する。

【0059】また、該枠体の背面板との接着面とは反対の面、および上述のスペーサを焼結一体化した背面板のスペーサ頂部に上記同様に封着用導電性フリットをディスペンサ、スクリーン印刷等の印刷法等により塗布し、正面板の蛍光体形成面を前記スペーサの頂部が前記蛍光体形成部以外の所定の位置に配設されるように位置合わせして接着し、上記同様に加熱して前記正面板とスペーサとを貼り合わせ、封着する。

【0060】本発明によれば、上記焼成を大気や酸素等の酸化性雰囲気下にて行うことにより、封着用導電性フリット中のガラスは焼結して収縮するが、前記金属が表面より酸化して体積膨張することにより、全体として封着用導電性フリットの焼成収縮が抑制され、寸法変化率の小さい封着部材を作製することができ、基板とスペー

サとの間で大きな熱応力を発生させることなく、接合強度の高い封着部材を形成することができ、歩留まりよくスペーサを基板に貼り合わせ、固定することができる。

【0061】さらに、背面板の端部には予めディスプレイ内部とのガスをやり取りするためのガス排気口を形成しておき、外部のガス排気管と接続する。そして、前記枠体に設けられたガス排気管に真空ポンプを接続してパネル内を $10^{-4}$  Pa程度に真空減圧しながら $400\sim500^{\circ}\text{C}$ に加熱して、封着用導電性フリットを正面板、背面板、スペーサおよび枠体間で固着させて、ガス排気口を封止することに本発明の画像形成装置を作製することができる。

【0062】なお、上記画像形成装置の製造方法においては、背面板側にスペーサを一体的に形成したが、本発明はこれに限定されるものではなく、正面板側にスペーサを一体的に形成してもよく、この場合には正面板表面に予め蛍光体を形成した後、スペーサを形成することが望ましい。また、枠体と背面板および／または正面板間、および背面板または正面板の一方とスペーサとの間は絶縁性のフリット（接着剤）にて接着、封止することもできる。

【0063】

【実施例】（実施例1）平均粒径 $2\mu\text{m}$ の $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系（歪点が $410^{\circ}\text{C}$ ）のガラス100重量部に対して、表1に示す金属と、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の無機質フィラーを表1に示す割合で添加し（添加量の単位はガラス100重量部に対する重量部）、アクリル系バインダ、分散剤、消泡剤、増粘剤およびテオビネオールを添加、混合してフリットペーストを作製した。該フリットペーストの粘度をHAAKE粘度計RS-100にて測定したところ $50\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0064】一方、ソーダライムガラス（歪み点 $500^{\circ}\text{C}$ 、平均熱膨張係数 $10\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ）からなる $60\times 30\times 2\text{mm}$ の基板を2枚準備した。他方、上記ガラ

ス、金属、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ の混合粉末100重量部に対して、バインダ、重合開始剤、分散剤を含量で30重量部となるように添加し、カルビトール溶剤中で混粘しスラリーを作製し、シリコンゴム型に前記スラリーを充填して十分に脱泡した後、一方の上記基板表面に当接して、 $110^{\circ}\text{C}$ で30分間熱処理を行い、シリコンゴム型を抜き取ることによりスペーサ用成形体を形成した。

【0065】なお、前記シリコンゴム型は、凹部の深さ（スペーサの高さ）が $1200\mu\text{m}$ 、凹部幅（スペーサの厚み）が $200\mu\text{m}$ 、凹部の長さ（スペーサの長さ）が $14\text{mm}$ 、凹部間の距離（スペーサ間距離）が $800\mu\text{m}$ のものを使用したが、得られた成形体はレーザー変位計（キーエンス社製LC-2440/2400）を用いて成形体スペーサの厚みと高さの測定を行い、測定精度内でシリコンゴム型と同サイズであることを確認した。

【0066】次に、上記複数のスペーサ成形体を被着形成した基板を、大気中、 $460^{\circ}\text{C}$ にて15分間焼成した。そして、焼結したスペーサの頂部に印刷法によって上述した封着用導電性フリットペーストを塗布し、上記他方の基板を載置して $450^{\circ}\text{C}$ にて30分間熱処理してFED疑似構造体を作製した。

【0067】得られた構造体に対して、一方の基板の底面より、周波数 $50\text{kHz}$ 、 $150\text{W}$ の超音波発振子にて超音波振動を20分間付与する振動試験を行い、基板とスペーサとの界面の接合状態を顕微鏡で観察し、クラックや剥離の有無を確認した。

【0068】さらに、封着部材のX線回折測定を行い、封着部材の成分を確認した。さらにまた、封着部材の体積固有抵抗値（表では抵抗と記載）を高抵抗測定器を用いて薄膜法により測定した。結果は表1に示した。

【0069】

【表1】



試料 No.	金属			TiO <sub>2</sub> 添加量	その他		振動試験	析出金属	抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
	種類	粒径 ( $\mu\text{m}$ )	添加量		種類	添加量			
* 1	—	1	—	15	ZnO	10	クラック、剥離あり	—	$>1.0 \times 10^{14}$
2	Si	1	30	—	ZnO	10	良好	Si	$2.7 \times 10^{10}$
3	Si	1	30	30	ZnO	10	良好	Si	$2.5 \times 10^{11}$
4	Si	1	30	15	—	—	良好	Si	$2.4 \times 10^{11}$
5	Si	1	30	15	ZnO	30	良好	Si	$3.3 \times 10^9$
6	Si	1	30	15	SnO <sub>2</sub>	10	良好	Si	$9.1 \times 10^9$
7	Si	1	30	15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	良好	Si	$4.1 \times 10^{11}$
8	Si	1	10	15	ZnO	10	良好	Si	$9.3 \times 10^{12}$
9	Si	1	30	15	ZnO	10	良好	Si	$8.8 \times 10^{10}$
10	Si	1	40	15	ZnO	10	良好	Si	$2.6 \times 10^{10}$
11	Si	1	50	15	ZnO	10	良好	Si	$6.1 \times 10^9$
12	Si	1	70	15	ZnO	10	良好	Si	$2.3 \times 10^9$
13	Zn	1	30	15	ZnO	10	良好	Zn	$2.0 \times 10^9$
14	Al	1	30	15	ZnO	10	良好	Al	$4.3 \times 10^9$
15	Sn	1	30	15	ZnO	10	良好	Sn	$7.2 \times 10^9$
16	Mg	1	30	15	ZnO	10	良好	Mg	$8.2 \times 10^9$
* 17	Ag	0.5	30	15	ZnO	10	クラック、剥離あり	Ag	$8.1 \times 10^9$
18	Si	0.5	30	15	ZnO	10	良好	Si	$8.9 \times 10^{11}$
19	Si	2	30	15	ZnO	10	良好	Si	$5.3 \times 10^{10}$
20	Si Zn	1 1	20 20	15	ZnO	10	良好	Si,Zn	$3.9 \times 10^9$
21	Si Cu	1 1	20 10	15	ZnO	10	良好	Si,Cu	$5.2 \times 10^9$
22	Si Ag	1 2	20 30	15	ZnO	10	良好	Si,Ag	$2.9 \times 10^5$

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0070】表1から明らかなように、所定の金属を添加しない試料No. 1および金属としてAgを添加した試料No. 17では、封止材部での接合強度が低く振動試験により接合部の一部にクラック、剥離が見られた。

【0071】これに対して、本発明に従い、ガラスと特定の金属とを含有する試料No. 2～16、18～22では、振動試験後にもクラックや剥離が発生することなく、良好な接合状態であった。

【0072】(実施例2) 実施例1の基板表面の所定位置に表2に示す実施例1と同様の封着用導電性フリットペーストをスクリーン印刷法によって塗布した。また、ソーダライムガラス(歪み点510℃、平均熱膨張係数 $9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )からなる幅100 $\mu\text{m}$ ×長さ15mm×高さ1200 $\mu\text{m}$ のスペーサを10本切り出し、スペーサの底面が上記基板の封着用導電性フリットペーストを塗布した位置となるように載置して乾燥した後、450℃で30分間熱処理した。

【0073】得られた試料について、3次元測定器を用いてスペーサ10本の傾きを観察し、スペーサが5°以上傾いたものの本数を評価した。結果は表2に示した。

【0074】

【表2】

試料 No.	金属			析出金属	5° 以上傾いた スペーサの数
	種類	粒径( $\mu\text{m}$ )	添加量		
* 23	—	1	—	—	2
24	Si	1	2	Si	0
25	Si	1	30	Si	0
26	Sn	1	30	Sn	0
* 27	Ag	0.5	30	Ag	1
28	Si Ag	1 1	20 30	Si,Ag	0

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0075】表2から明らかなように、所定の金属を添加しない試料No. 23および金属としてAgを添加した試料No. 27では、スペーサが5°以上傾いたものが存在したのに対して、本発明に従い、ガラスと特定の金属とを含有する試料No. 24～26、28では、スペーサの傾きを抑制できることがわかった。

【0076】(実施例3) 平均粒径2 $\mu\text{m}$ のアルカリガラス粉末100重量部に対して、金属Siを30重量部とTiO<sub>2</sub>を30重量部との割合で添加し、実施例2と同様に基板表面に前記導電性フリットを介してスペーサを接着し、大気中、560℃にて熱処理する以外は実施例2と同様にスペーサ付き基板を作製し、同様に評価した結果、5°以上傾いたスペーサは見られなかった。また、実施例1と同様にX線回折測定を行い金属Siの存在を確認した。

【0077】

【発明の効果】以上詳述したとおり、本発明の封着用導電性フリットによれば、加熱により封着用導電性フリット中のガラス粉末が焼結によって収縮するとともに、前



記金属の少なくとも一部を酸化させて体積膨張させることにより、封着用導電性フリット全体としての収縮を抑制して、接着部での熱応力の発生を抑制でき、基板とスペーサ等の複数の部材間を良好に接合できる。

【0078】また、前記特定の金属を封着部材中に残存させることによって所望の導電性を付与でき、封着部材間を機械的および電氣的に良好に接続できる。

【図面の簡単な説明】

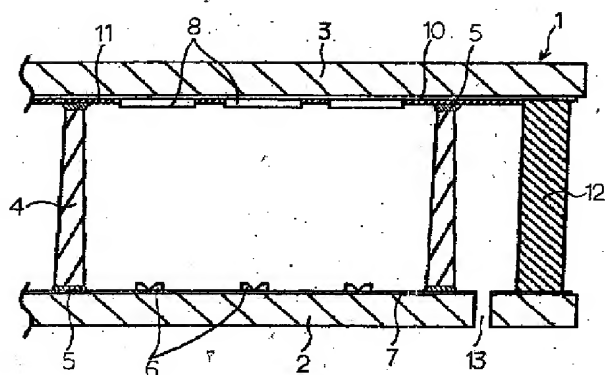
【図1】本発明の封着用導電性フリットを用いて形成された画像形成装置の一例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

1 画像形成装置

2 背面板  
3 正面板  
4 スペーサ  
5 封着部材  
6 電子放出素子  
7 拡散防止層  
8 蛍光体  
10 ITO膜  
11 ブラックマトリックス  
12 枠体  
13 ガス排気口

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 逆瀬川 清浩  
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72)発明者 高橋 大輔  
滋賀県八日市市蛇溝町長谷野1166番地の6  
京セラ株式会社滋賀工場八日市ブロック内

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB04 BB08  
CC01 DA02 DC02 DE02 DF02  
MM10 MM25 NN29 PP01 PP04  
PP12  
5C094 AA31 AA43 CA19 DA07 GB01  
5G301 DA02 DA04 DA13 DA15 DA33  
DA34 DD10 DE03